# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM



Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C11D 3/04, 7/04, C03C 4/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39259

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

6. Juli 2000 (06.07.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/10467

**A1** 

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. Dezember 1999 (29.12.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 60 670.2

29. Dezember 1998 (29.12.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RECKITT BENCKISER N.V. [NL/NL]; WTC AA Schiphol Boulevard 229, NL-1118 BH Schiphol Airport Amsterdam (NL).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAHN, Karlheinz [DE/DE]; In der Leimenkaute 8, D-68519 Viernheim (DE).

(74) Anwalt: WINKLER, Andreas; Boehmert & Boehmert, Hollerallee 32, D-28209 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: WATER-SOLUBLE GLASS AS CORROSION PROTECTION FOR GLASSWARE IN DISHWASHING MACHINES

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHES **GLAS** KORROSIONSSCHUTZ FÜR **GLASWAREN** IN EINER **GESCHIRRSPÜLMASCHINE** 

#### (57) Abstract

The invention relates to the use of a water-soluble glass as corrosion protection for glassware. According to the invention the water-soluble glass consists of at least one compound which in cleaning and/or rinsing cycles of a dishwashing machine releases an agent which protects glassware against corrosion. Each of these compounds accounts for no more than 85 molar % of the glass and the solubility of the water-soluble glass is defined by a mass loss of at least 0.5 mg under the conditions specified in DIN ISO 719.

#### (57) Zusammenfassung

Verwendung eines wasserlöslichen Glases zum Korrosionsschutz von Glaswaren, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho		g; ;
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SI	Slowenien
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU		SK	Slowakei
ΑU	Australien	GA	Gabun		Luxemburg	SN	Senegal
AZ	Aserbaidschan	GB		LV	Lettland	SZ	Swasiland
BA			Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
ВG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Tsrael	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	ΙT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NI.	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen	2**	Zimoabwc
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD			
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka		Sudan		
EE	Estland	LR	· ·	SE	Schweden		
172)	Estianu	LK	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/39259 PCT/EP99/10467

-1-

"Wasserlösliches Glas als Korrosionsschutz für Glaswaren in einer Geschirrspülmaschine"

Die Erfindung betrifft die neuartige Verwendung eines wasserlöslichen Glases für den Korrosionsschutz von Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, Zusammensetzungen zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine zu dem angegebenen Zweck und Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungsund/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine.

Die Korrosion von Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ist ein seit langem bekanntes Problem. Nach gängiger Meinung stellt sich das Problem der Korrosion von Glaswaren als zwei separate Phänomene dar. Zum einen beruht die Korrosion offensichtlich auf dem Austreten von Mineralien aus der Glaszusammensetzung, begleitet von einer Hydrolyse des Silikat-Netzwerks. Zum anderen erfolgt eine Abscheidung von Silikatmaterial auf den Glaswaren. Beide Phänomene können bei mehrfachem Waschen in einer Geschirrspülmaschine zu Schädigungen der Glaswaren führen wie Trübung, Kratzer, Schlieren oder dergleichen.

Von Silikatverbindungen ist bekannt, daß sie gegen das Austreten von Mineralien aus der Glaszusammensetzung wirksam sind, andererseits aber die Abscheidung von Silikatmaterial auf der Oberfläche der Glaswaren eher verstärken können.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Vorschläge zur Überwindung der beschriebenen Probleme bekannt.

Ein Ansatz besteht in der Verwendung von Zink, entweder in metallischer Form (U.S.-Patent Nr. 3,677,820) oder in Form von Zinkverbindungen. Die Verwendung von löslichen Zinksal-

zen zur Verhinderung der Korrosion von Glaswaren in Geschirrspülmitteln ist z.B. beschrieben in U.S.-Patent Nr. 3,255,117.

Aufgrund verschiedener Nachteile der Verwendung löslicher Zinksalze (insbesondere Bildung von Niederschlag aus unlöslichen Zinksalzen mit anderen Ionen in der Wasch- oder Spüllauge) ist in den Europäischen Patentanmeldungen EP 0 383 480, EP 0 383 482 und EP 0 387 997 die Verwendung unlöslicher Zinkverbindungen zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren beim automatischen Geschirrspülen vorgeschlagen worden. Konkret werden als unlösliche Zinksalze Zinksilikat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, basisches Zinkcarbonat (ungefähr: Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Zinkhydroxid, Zinkoxalat, Zinkmonophosphat (Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) und Zinkpyrophosphat (Zn<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)) vorgeschlagen. Bei der Verwendung derartiger Zinksalze in granulären Reinigerzusammensetzungen wird für die unlösliche Zinkverbindung eine maximale Teilchengröße von weniger als 1,7 mm vorgeschrieben (EP 0 383 482), für eine flüssige Spülmittelzusammensetzung wird eine mittlere Teilchengröße für die unlösliche Zinkverbindung von weniger als 250 μm vorgeschrieben (EP 0 383 480 und EP 0 387 997).

Der Nachteil dieses Standes der Technik besteht im wesentlichen darin, daß durch die geringe Löslichkeit der Zinkverbindungen bzw. Unlöslichkeit nur schwer sichergestellt werden kann, daß stets eine ausreichende Menge an wirksamem Agens für den Korrosionsschutz von Glaswaren in der Wasch- oder Spüllauge vorhanden ist. Darüber hinaus kommt es durch die hohe spezifische Dichte der aufgeführten unlöslichen Zinkverbindungen zu Trennproblemen bei Pulvermischungen bzw. Abscheidung bei flüssigen Mischungen.

Schließlich sind alle bekannten Zusammensetzungen in ihrer Wirkung lediglich auf einen bestimmten Schritt im Waschzyklus festgelegt, d.h. bei Zumischung zu einer granulären Reiniger-Zusammensetzung auf den Reinigungsgang bzw. bei Zumischung zu einer flüssigen Klarspüler-Zusammensetzung auf den Klarspülgang. Keine der bekannten Zusammensetzungen ist in der Lage, ihre Wirkung bereits im Vorwaschgang und/oder einem der Zwischenspülgänge zu entfalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zumindest eines, bevorzugt aber alle der obengenannten Probleme des Standes der Technik zu lösen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung eines wasserlöslichen Glases zum Korrosionsschutz von Glaswaren, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.

Bevorzugt ist vorgesehen, daß die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart ist, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen wenigstens 10 mg, besonders bevorzugt wenigstens 50 mg, beträgt.

Weiterhin schlägt die Erfindung vor, daß die Verbindung(en), die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt (freisetzen), aus der Gruppe stammt (stammen), die aus den Oxiden von Zink, Aluminium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirconium, Mangan und/oder Lanthan und/oder Vorstufen derselben besteht.

Die Erfindung schlägt in einer besonderen Ausführungsform vor, daß als zumindest eine der Verbindungen Zinkoxid und/oder eine Vorstufe desselben verwendet wird.

Bevorzugt ist vorgesehen, daß wenigstens eine der glasbildenden Komponenten des wasserlöslichen Glases Phosphorpentoxid und/oder eine Vorstufe desselben ist.

Als Glaskomponente(n) wird (werden) weiterhin besonders bevorzugt ein oder mehrere Alkalimetalloxide und/oder Vorstufen derselben eingesetzt.

Die Erfindung sieht in einer besonders bevorzugten Ausführungsform den Einsatz des wasserlöslichen Glases als Formkörper vor, wobei der Formkörper bevorzugt durch Gießen oder Ziehen des wasserlöslichen Glases hergestellt ist. Alternativ ist vorgesehen, daß das wasserlösliche Glas in zerkleinerter Form eingesetzt wird, entweder in Form dieser Glasplättchen oder in vermahlener Form.

In vermahlener Form liegt die mittlere Teilchengröße bevorzugt bei höchstens 500 µm.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, die eine für den Korrosionsschutz von Glaswaren wirksame Menge eines wasserlöslichen Glases in zerkleinerter Form umfaßt, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.

Das wasserlösliche Glas liegt dabei bevorzugt entweder in Form dünner Glasplättchen oder in vermahlener Form, besonders bevorzugt mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 500 µm, vor.

Das wasserlösliche Glas ist in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5,0 Gew.-%, enthalten.

Eine alternative Ausführungsform der Erfindung schlägt eine Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine vor, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine für den Korrosionsschutz von Glaswaren wirksame Menge eines wasserlöslichen Glases als Formkörper umfaßt, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.

Der erfindungsgemäße Formkörper ist bevorzugt durch Gießen oder Ziehen des wasserlöslichen Glases hergestellt.

Sowohl bei der Zusammensetzung, in der das wasserlösliche Glas in zerkleinerter Form vorliegt, als auch in der Ausführungsform, die das wasserlösliche Glas als Formkörper betrifft, ist die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen bevorzugt wenigstens 10 mg beträgt, besonders bevorzugt wenigstens 50 mg.

In beiden Fällen stammt (stammen) die Verbindung(en), die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt (freisetzen), bevorzugt aus der Gruppe, die aus den Oxiden von Zink, Aluminium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirconium, Mangan und/oder Lanthan und/oder Vorstufen derselben besteht.

Die Erfindung schlägt in einer besonderen Ausführungsform vor, daß zumindest eine der Verbindungen Zinkoxid und/oder eine Vorstufe desselben ist.

Vorzugsweise ist wenigstens eine der glasbildenden Komponenten des wasserlöslichen Glases Phosphorpentoxid und/oder eine Vorstufe desselben.

Weiterhin können als Glaskomponente(n) ein oder mehrere Alkalimetalloxide und/oder Vorstufen derselben eingesetzt werden.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine durch das In-Kontakt-Bringen der Glaswaren mit Wasch- und/oder Spülwasser, das eine wirksame Menge einer Zusammensetzung enthält, die wasserlösliches Glas in zerkleinerter Form umfaßt.

Alternativ ist vorgesehen, daß im Inneren der Geschirrspülmachine an einer für das Waschund/oder Spülwasser zugänglichen Stelle eine erfindungsgemäße Zusammensetzung als Formkörper bereitgestellt wird.

Vor einer detaillierteren Diskussion der Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung sei klargestellt, daß unter dem Begriff "Glas" im Sinne der vorliegenden Anmeldung nicht nur Glas im engeren Sinne, d.h. ein amorpher, nicht-kristalliner, transparenter Stoff, der aus dem Erstarren einer Schmelze entstanden ist, verstanden wird, sondern auch solche aus der

Schmelze erstarrten Stoffe, die in einer amorphen Glasmatrix kristalline Einschlüsse enthalten.

Die vorliegende Erfindung löst in überraschend einfacher Weise wenigstens eine, in bevorzugten Ausführungsformen sämtliche der vorgenannten Probleme des Standes der Technik.

Durch die Verwendung eines wasserlöslichen Glases als "Träger" eines oder mehrerer Agentien für den Korrosionsschutz von Glaswaren in einer Geschirrspülmaschine wird insbesondere das im Stand der Technik bei der Verwendung löslicher Zinksalze für diesen Zweck beschriebene Problem vermieden, daß sich in erheblichem Umfang ein Niederschlag aus unlöslichen Salzen bildet, der sich in unerwünschter Weise auf dem Spülgut ablagert. Vielmehr werden aus dem erfindungsgemäßen wasserlöslichen Glas die aktiven Agentien, wie bspw. Zink-Ionen, in einem verzögerten Freisetzungsprofil in die Wasch- oder Spüllauge abgegeben, so daß stets nur eine geringe Konzentration an aktiven Agentien vorliegt. In dieser Konzentration sind die Agentien zwar für den Korrosionsschutz der Glaswaren wirksam, liegen aber nicht in solch einer Konzentration vor, daß die unerwünschte Bildung unlöslicher Salze in erheblichem Maße eintritt. Mit der Verwendung des erfindungsgemäßen wasserlöslichen Glases werden damit auch die beschriebenen Nachteile der Verwendung unlöslicher Zinkverbindungen überwunden.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen wasserlöslichen Glases in vermahlener Form als Zusatz zu üblichen Geschirrspülmaschinenprodukten, die in Pulverform oder flüssiger Form vorliegen, wird darüber hinaus das oben beschriebene Entmischungsproblem gelöst, da die Verwendung eines wasserlöslichen Glases eine große Flexibilität zur Einstellung der spezifischen Dichte je nach Erfordernis bereitstellt.

Mit der Verwendung des erfindungsgemäßen wasserlöslichen Glases als Formkörper und Bereitstellung desselben im Inneren der Geschirrspülmaschine an einer für das Wasch- und/oder Spülwasser zugänglichen Stelle, wie bspw. im Besteckkorb, wird erstmals auch ein Korrosionsschutz zur Verfügung gestellt, der in sämtlichen Spül- und Waschgängen wirksam ist, d.h. vom Vorspülgang über den Reinigungsgang und die Zwischenspülgänge bis zum Klarspülgang, und darüber hinaus über mehrere Zyklen vorhält. Dadurch wird nicht nur ein umfassen-

derer Korrosionsschutz für Glaswaren in der Geschirrspülmaschine bereitgestellt, sondern auch die Handhabung durch den Verbraucher deutlich erleichtert und verbessert.

Die erfindungsgemäßen Gläser können hergestellt werden durch Schmelzen von Mischungen der Oxidkomponenten, oder Vorstufen derselben, für einen so ausreichenden Zeitraum, daß eine homogene Schmelze erhalten wird, die anschließend so weit heruntergekühlt wird, bis sie sich verfestigt.

Die Ausformung zu einem Forkörper kann auf verschiedene Arten erfolgen, beispielweise durch Gießen (z.B. in eine Graphitform), Ziehen, Pressen oder Blasen.

Wenn das erfindungsgemäße Glas in zerkleinerter Form eingesetzt werden soll, kann es z.B. in einer für diesen Zweck geeigneten Mühle aufgemahlen und in eine geeignete Kornfraktion, z.B. mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 500 µm, abgesiebt werden. Teilchenförmiges Glas kann allerdings auch auf andere Weise erhalten werden, z.B. durch Brechen dünner Glasplatten, wodurch scheibenförmige dünne Plättchen entstehen, die im Durchmesser mehrere Millimeter groß sein können. Bei beiden Ausführungsformen, d.h. sphärischen Partikeln mit einer bestimmten maximalen Teilchengröße und dünnen Plättchen, kann zuverlässig sowohl eine gute Vermischung mit dem Geschirrspülmittel erreicht als auch eine Entmischung während Lagerung und Transport vermieden werden.

Die Definition der Wasserlöslichkeit des verwendeten Glases erfolgt gemäß der DIN ISO 719. Dieses Prüfverfahren ist eine Prüfung von Glas als Werkstoff, die an Glasgrieß durchgeführt wird. Dabei erfolgt eine Extraktion von 2 g Grieß der Korngröße zwischen 300 und 500 µm über 60 min mit Wasser der Qualität 2 bei 98°C. Weitere Details zur Versuchsdurchführung ergeben sich aus der entsprechenden Norm. Die Bestimmung des Löslichkeitsgrades erfolgt allerdings im Unterschied zur genannten Norm nicht durch eine Titration mit Säure, sondern durch eine übliche gravimetrische Bestimmung des Masseverlustes.

#### Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde ein Glas der folgenden Zusammensetzung mit dem unten beschriebenen Verfahren hergestellt:

Tabelle 1

Komponente	Mol-%
$P_2O_5$	20
ZnO	36
SO <sub>3</sub>	20
Na <sub>2</sub> O	10
Li <sub>2</sub> O	5
K <sub>2</sub> O	7
CaO	2

Als Rohstoffe wurden die Ammoniumverbindungen bzw. Carbonate der entsprechenden Elemente eingesetzt, das Sulfat wurde durch Zugabe von 20 Mol-% Zinksulfat hinzugegeben. Die Rohstoffe wurden vermischt und in einem elektrisch beheizten Ofen bei 850°C in einem Aluminiumoxid-Tiegel erschmolzen. Nach einer Haltezeit von 3 h wurde das Glas ausgegossen.

Zur Herstellung eines entsprechenden Pulvers wurde das ausgegossene Glas an der Luft abgekühlt, mit einer Schlagkreuzmühle aufgemahlen und eine Kornfraktion mit einer mittleren Teilchengröße von unter 400 µm abgesiebt.

Um einen massiven Glaskörper zu erhalten, wurde das heiße Glas in eine Graphitform gegossen und anschließend in einem Temperofen beginnend bei 300°C langsam abgekühlt.

Das auf diese Weise hergestellte Zink-Phosphat-Glas weist eine Löslichkeit auf, die durch einen Masseverlust von 75 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen gekennzeichnet ist.

Im folgenden werden Vergleichsversuche zur Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Glases als Glaskorrosionsinhibitor beim maschinellen Geschirrspülen durchgeführt. In einer ersten Versuchsreihe wurden Testgläser 50- bzw. 100mal in einer speziellen Dauerlaufgeschirrspülmaschine (Miele G540 Spezial) gespült. Als Referenzsubstanz wurde der pulverförmige Geschirr-Reiniger Calgonit<sup>®</sup> Ultra 2-Phasen Pulver verwendet. Die Vergleichsversuche wurden

- 9 -

durchgeführt, indem dem pulverförmigen bzw. gelförmigen Geschirr-Reiniger durch Zumischen bzw. Verrühren 1 Gew.-% des erfindungsgemäßen Glases in Pulverform zugesetzt wurde.

Eine weitere Testreihe wurde durchgeführt unter Verwendung des Referenz-Geschirr-Reinigers mit gleichzeitiger Bereitstellung eines massiven Blocks aus dem erfindungsgemäßen Glas in den Abmessungen (vor den Testzyklen) 30 mm x 30 mm x 5 mm im Geschirrkorb der Geschirrspülmaschine. Der Gewichtsverlust des massiven Glasblockes nach 100 Spülzyklen lag bei ca. 22,5 g.

Reinigerdosierung: 20 g Calgonit<sup>®</sup> Ultra 2-Phasen Pulver pro Spülgang, Dosierung automatisch zu Beginn des Reinigungsganges.

Wasserhärte in der Maschine: 0,1° dGH, zentrale Enthärtung über Ionenaustauscher, interner Ionenaustauscher nicht in Betrieb.

Reinigungsprogramm: 65°C-Programm d.h. (sowohl der Reinigungs- als auch der Klarspülgang werden bei 65°C betrieben).

Wasserverbrauch pro Spülzyklus: 23,5 l.

Klarspülermenge pro Zyklus: 3 ml (Calgonit® Klarspüler).

Es erfolgte keine Anschmutzung des Geschirrs, die Spülkörbe waren neben Testgeschirr mit Blindgeschirr bestückt.

Das Testgut bestand aus folgenden Glassorten:

Schott Zwiesel Glaswerke AG:

"Neckarbecher" 1812/2, Weinglas, Kristallglas "Paris" 4858/42, Longdrinkbecher, Kristallglas

Nachtmann Bleikristallwerke GmbH:

"Opal", Whiskyglas, Bleikristallglas

"Bistro", Whiskyschwenker, Bleikristallglas

Verrerie Cristallerie D'Arques:

"Luminarc Octime Transparent", Whiskyglas 30 cl,

"Luminard Islande Dauphine", dekoriertes Longdrinkglas

Bei den Testgläsern wurde der Gewichtsverlust nach 50 bzw. 100 Spülzyklen gravimetrisch ermittelt. Sichtbare Veränderungen der Glasoberfläche wurden bei Tageslicht bzw. in einem speziellen Lichtkasten bewertet. Bei dem Lichtkasten handelt es sich um einen Kasten in den Abmessungen 70 cm x 40 cm x 65 cm (LxBxH), dessen gesamter Innenraum matt-schwarz gestrichen ist. Der Kasten wird von oben mit einer Lampe Osram L 20 W/25 S (60 cm Länge) beleuchtet, die nach vorne mit einer Blende abgedeckt ist. In dem Kasten sind Einlegeböden angeordnet, auf die Gläser gestellt werden können. Die Front des Kastens ist offen.

Die visuelle Bewertung der Glaskorrosion erfolgte anhand des folgenden Schemas:

Bewertung	Schadensbild im Tageslicht	Schadensbild im Lichtkasten
0	Keine Veränderung	Keine Veränderung
1	Keine sichtbaren Trübungen	Leichte Trübungen
2	Kaum sichtbare Trübungen	Deutlich sichtbare Trübungen
3	Gut sichtbare Trübungen	Starke Trübungen
4	Starke Schädigung, Glas unansehnlich	

Die Ergebnisse der Testreihe, in der der Effekt des Zusatzes von 1 Gew.-% des oben beschriebenen gemahlenen Glases bzw. der Bereitstellung desselben als ein massiver Glasblock in der Geschirrspülmaschine gegenüber dem pulverförmigen Referenzgeschirr-Reiniger untersucht wurde, ergeben sich aus den folgenden Tabellen 2a bis 2e bzw. Fig. 1a und 1b (graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 2a) und Fig. 2a und 2b (graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 2b).

Der Zusatz von 1 % gemahlenem Glas entspricht dabei dem Zusatz von etwa 0,35 % Zinkoxid, da der Gehalt von Zinkoxid in dem entsprechenden Glas bei etwa 1/3 liegt.

Wie zuvor angegeben liegt der Gewichtsverlust des massiven Glasblockes nach 100 Spülzyklen bei ca. 22,5 g. Daraus berechnet sich ein mittlerer Gewichtsverlust pro Spülzyklus von 225 mg. Bezogen auf eine Reinigerdosierung von 20 g Pulver und unter Berücksichtigung eines Gehaltes von Zinkoxid in dem Glas von etwa 1/3 errechnet sich daraus ebenfalls ungefähr ein Zusatz von 0,4 % Zinkoxid pro Spülzyklus. Sowohl der Zusatz von 1 % gemahlenem Glas als auch die Bereitstellung des massiven Glasblockes stellt damit annäherungsweise die gleiche Menge an Zinkoxid pro Spülzyklus zur Verfügung.

Tabelle 2a

### Masseverlust

	50 Spülzyklen		
	Referenz	1 % gemahlenes Glas	Massives Glas
Neckar	38	23	10,5
Paris	57,5	36	25
Octime	28	24	14,5
Islande Dekor	561	223	122
	100 Spülzyklen		
	Referenz	1 % gemahlenes Glas	Massives Glas
Neckar	83	33	24
Paris	130,5	53,5	38,5
Octime	60	29	20,5
Islande Dekor	1093	474	308

Tabelle 2b

#### Glasschädigung

	50 Spülzyklen		
	Referenz	1 % gemahlenes Glas	Massives Glas
Neckar	3,0	1,5	1,0
Paris	2,0	0	0,5
Octime	5,5	1,0	0
Islande Dekor	4,0	1,0	1,0
	100 Spülzyklen		
	Referenz	1 % gemahlenes Glas	Massives Glas
Neckar	2,5	2,5	1
Paris	2,5	0	0,5
Octime	11,5	4,5	4,5
Islande Dekor	8,5	4	3

Tabelle 2c

## Auflistung der Glasschädigungen

Referenz	50 Spülzyklen	100 Spülzyklen
Gläser		
Neckarbecher	GTk 2, GTm 1	GTk 1-2, GTm 1
Paris (groß)	GTe 2	GTe 2-3
Octime	GTm 1-2, GTk 1-2	GTm3, GTk3, CLk3, CLe 2-3
Islande Dekor	FA 1, DS 2, CLe 1	FA 3, DS 3-4, CLe 2

## Tabelle 2d

## Auflistung der Glasschädigungen

mit 1 % Glaspulver	50 Spülzyklen	100 Spülzyklen
Gläser		
Neckarbecher	GTk 1, GTm 0-1	GTk 1-2, GTm 1
Paris (groß)	0	0
Octime	CLk 1	GTm 1, GTk 1-2, CLk 2
Islande mit Dekor	DS 1	DS 2, FA 2

## <u>Tabelle 2e</u>

## Auflistung der Glasschädigungen

Massives Glas	50 Spülzyklen	100 Spülzyklen
Gläser		
Neckarbecher	GTk 1	GTk 1
Paris (groß)	GTk 0-1	GTk 0-1
Octime	0	GTm 1-2, GTk 2, CLk 1
Islande mit Dekor	0	DS 1-2, FA 1-2

GT= Glastrübung

m = Mundrandbereich

CL = dünne parallele Schlieren, "Cordlines"

k = Glaskelch

FA = Farbveränderungen

s = Stielansatz

DS = Dekorschädigung f = Glasfuß e = Glaseis

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß sowohl bei Zusatz von 1 % gemahlenem Glas als auch bei Bereitstellung des massiven Glasblockes ein deutlich verbesserter Korrosionsschutz gegenüber der Referenzzusammensetzung erhalten wird, wobei der Schutz durch den massiven Glasblock noch einmal deutlich besser ausfällt als bei Zusatz von zermahlenem Glas.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das erfindungsgemäße Glas im Vergleich mit dem aus dem Stand der Technik bekannten unlöslichen Zinkoxid bzw. schwerlöslichen Zinkphosphat getestet. Als Reiniger wurde in diesen Fällen Calgonit® Ultra 2-Phasen Gel (25 ml pro Spülgang) verwendet. Aus der folgenden Tabelle 3a ergibt sich, daß die Korrosionsschutzwirkung, gemessen als Masseverlust gemäß dem oben angegebenen Verfahren, eines Zusatzes von 1 Gew.-% des erfindungsgemäßen Glases dieses Beispiels derjenigen eines Zusatzes von 0,5 % Zinkoxid entspricht. Da der Gehalt von Zinkoxid in dem entsprechenden Glas aber nur bei etwa 1/3 liegt, der Zusatz von 1 % Glas also nur dem Zusatz von etwa 0,35 % Zinkoxid entspricht, ergibt sich daraus eine überraschend überlegene Korrosionsschutzwirkung des erfindungsgemäßen Glases gegenüber dem einfachen Zusatz von Zinkoxid, sowie eine überlegene Wirkung gegenüber einer, ausgedrückt als ZnO, noch weit höheren Konzentration von Zinkphosphat.

Tabelle 3a

Masseverlust

	100 Spülzyklen			
	0,25 % ZnO	1 % Glas	0,5 % ZnO	1 % Zn-Phos. (≙0,63 % ZnO)
Neckarbecher	22	14	12	20
	21	16	10	17
Paris (groß)	36	18	21	38
	34	14	25	27
Opal	36	30	25	33
Bistro	42	34	34	33
Summe	191	126	127	168

Tabelle 3b

### Glasschädigung

	100 Spülzyklen			
	0,25 % ZnO	1 % Glas	0,5 % ZnO	1 % Zn-Phos. (=0,63 % ZnO)
Neckarbecher	GTk 1; MR 1	GTk 0-1	GTk 0-1	GTk 2, GTm 2
Paris (groß)	GTe 1	0	0	0
Opal	0	0	0	0
Bistro	0	0	0	0

GT= Glastrübung

m = Mundrandbereich

CL = dünne parallele Schlieren, "Cordlines"

k = Glaskelch

FA = Farbveränderungen

s = Stielansatz f = Glasfuß

DS = Dekorschädigung

i – Giasius

e = Glaseis

#### **Beispiel 2**

In diesem Beispiel wurde ein Glas der folgenden Zusammensetzung mit demselben Verfahren, das in Beispiel 1 beschrieben ist, hergestellt:

Tabelle 4

Komponente	Mol-%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20
Na <sub>2</sub> O	9,5
K <sub>2</sub> O	12
CaO	38
SO <sub>3</sub>	20,5

Erste Versuche zur Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Glases als Glaskorrosionsinhibitor beim maschinellen Geschirrspülen haben ähnliche positive Ergebnisse ergeben wie bei dem in Beispiel 1 beschriebenen Glas.

### **Beispiel 3**

In diesem Beispiel wurde ein Glas der folgenden Zusammensetzung mit demselben Verfahren, das in Beispiel 1 beschrieben ist, hergestellt:

Tabelle 5

Komponente	Mol-%	
$P_2O_5$	40,5	_
Na <sub>2</sub> O	20,3	
CaO	10,7	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	••
SO <sub>3</sub>	20,5	

Erste Versuche zur Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Glases als Glaskorrosionsinhibitor beim maschinellen Geschirrspülen haben ähnliche positive Ergebnisse ergeben wie bei dem in Beispiel 1 beschriebenen Glas.

Die in der vorstehenden Beschreibung, in den Ansprüchen sowie in den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

#### Ansprüche

- 1. Verwendung eines wasserlöslichen Glases zum Korrosionsschutz von Glaswaren, wobei das wasserlösliche Glas, hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart ist, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen wenigstens 10 mg beträgt.
- Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart ist, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen wenigstens 50 mg beträgt.
- 4. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung(en), die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt (freisetzen), aus der Gruppe stammt (stammen), die aus den Oxiden von Zink, Aluminium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirconium, Mangan und/oder Lanthan und/oder Vorstufen derselben besteht.
- 5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als zumindest eine der Verbindungen Zinkoxid und/oder eine Vorstufe desselben verwendet wird.
- 6. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der glasbildenden Komponenten des wasserlöslichen Glases Phosphorpentoxid und/oder eine Vorstufe desselben ist.

- Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Glaskomponente(n) ein oder mehrere Alkalimetalloxide und/oder Vorstufen derselben eingesetzt wird (werden).
- 8. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas als Formkörper eingesetzt wird.
- Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper durch Gießen oder Ziehen des wasserlöslichen Glases hergestellt ist.
- 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserslösliche Glas in zerkleinerter Form eingesetzt wird.
- 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas in durch Brechen dünner Glasplatten hergestellter Form eingesetzt wird.
- 12. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas in vermahlener Form eingesetzt wird.
- 13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das vermahlene Glas eine mittlere Teilchengröße von höchstens 500 μm aufweist.
- 14. Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine für den Korrosionsschutz von Glaswaren wirksame Menge eines wasserlöslichen Glases in zerkleinerter Form umfaßt, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.
- 15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas in Form dünner Glasplatten vorliegt.

- 16. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas in vermahlener Form vorliegt.
- 17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas eine mittlere Teilchengröße von höchstens 500 µm aufweist.
- 18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das zerkleinerte wasserlösliche Glas in einer Menge von 0,1 bis 10,0 Gew.-% enthalten ist.
- 19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.-% enthalten ist.
- 20. Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine für den Korrosionsschutz von Glaswaren wirksame Menge eines wasserlöslichen Glases als Formkörper umfaßt, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.
- 21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper durch Gießen oder Ziehen des wasserlöslichen Glases hergestellt ist.
- 22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart ist, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen wenigstens 10 mg beträgt.
- 23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart ist, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen wenigstens 50 mg beträgt.
- 24. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung(en), die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine

ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt (freisetzen), aus der Gruppe stammt (stammen), die aus den Oxiden von Zink, Aluminium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirconium, Mangan und/oder Lanthan und/oder Vorstufen derselben besteht.

- 25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine der Verbindungen Zinkoxid und/oder eine Vorstufe desselben ist.
- 26. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der glasbildenden Komponenten des wasserlöslichen Glases Phosphorpentoxid und/oder eine Vorstufe desselben ist.
- 27. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß als Glaskomponente(n) ein oder mehrere Alkalimetalloxide und/oder Vorstufen derselben eingesetzt wird (werden).
- 28. Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, gekennzeichnet durch das In-Kontakt-Bringen der Glaswaren mit Wasch- und/oder Spülwasser, das eine wirksame Menge einer Zusammensetzung gemäß den Ansprüche 14 bis 19 oder 22 bis 27, sofern rückbezogen auf einen der Ansprüche 14 bis 19, enthält.
- 29. Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß im Inneren der Geschirrspülmaschine an einer für das Wasch- und/oder Spülwasser zugänglichen Stelle eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 20 oder 21, oder 22 bis 27, sofern rückbezogen auf Anspruch 20 oder 21, bereitgestellt wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ational Application No PCT/EP 99/10467

		PCT/EP 99/10467			
A. CLASSI IPC 7	ification of subject matter C11D3/04 C11D7/04 C03C4/	00			
According t	o International Patent Classification (IPC) or to both national class	ification and IPC			
B. FIELDS	SEARCHED				
Minimum de IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classific C11D C03C	ation symbols)			
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent the	at such documents are included in the fields	s searched		
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms un	sed)		
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.		
X	WO 97 11151 A (PROCTER & GAMBLE 27 March 1997 (1997-03-27)	)	1,4		
A	page 50, line 11 - line 36		8,10,14, 20,24, 28,29		
A	EP 0 383 482 A (PROCTER & GAMBL 22 August 1990 (1990-08-22) cited in the application	E)	1,4,5,8, 14,20, 24,25, 28,29		
	example III				
A	WO 95 12652 A (PROCTER & GAMBLE 11 May 1995 (1995-05-11)	)	1,4,8, 14,20, 24,28,29		
	abstract page 47, paragraph 3		1.,20,25		
		-/			
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are list	ted in annex.		
"A" docum	ategories of cited documents : ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	"T" later document published after the or priority date and not in conflict w cited to understand the principle or invention	ith the application but		
filing o "L" docume which	ent which may throw doubte on priority claim(e) or is cited to establish the publication date of another	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or can involve an inventive step when the "Y" document of particular relevance; the construction of the construction	not be considered to document is taken alone		
"O" docum other "P" docum	n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but	cannot be considered to involve an document is combined with one or ments, such combination being ob in the art.	n inventive step when the more other such docu- vious to a person skilled		
	nan the priority date claimed actual completion of the international search	"&" document member of the same pate			
	4 April 2000	Date of mailing of the international 02/05/2000	<del>зваго</del> п герот		
	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer			
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3018	Saunders, T			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Itional Application No PCT/EP 99/10467

		CT/EP 99/10467				
	C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  Relevant to claim No.					
		TOOTON TO MOUIT 140.				
A	EP 0 057 088 A (PROCTER & GAMBLE) 4 August 1982 (1982-08-04) abstract	14,16, 18-20, 26,27				
A	abstract  DATABASE WPI Section Ch, Week 198905 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 1989-035383 XP002135763 & JP 63 308100 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 16 December 1988 (1988-12-16) abstract	20,21, 24,27				
		ţ				

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

int Ational Application No
PCT/EP 99/10467

			PCI/EP 99/1046/			
Patent document cited in search report		Publication date	1	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9711151	Α	27-03-1997	BR	9610507 A	04-05-1999	
			CA	2232466 A	27-03-1997	
			CN	1202196 A	16-12-1998	
			CZ	9800719 A	12-08-1998	
			EP	0859828 A	26-08-1998	
			HU	9802268 A	28-01-1999	
			JP	11512482 T	26-10-1999	
EP 0383482	A	22-08-1990	US	4917812 A	17-04-1990	
			AT	141322 T	15-08-1996	
			AU	639684 B	05-08-1993	
			AU	4934390 A	16-08-1990	
			CA	2009048 A,C	13-08-1990	
			DE	69028028 D	19-09-1996	
			DE	69028028 T	06-03-1997	
			ES	2090092 T	16-10-1996	
			JP	2289700 A	29-11-1990	
			NZ	232479 A	23-12-1992	
WO 9512652	Α	11-05-1995	EP	0726933 A	21-08-1996	
			AU	7974494 A	23-05-1995	
			CA	2175330 A	11-05-1995	
			EP	0726937 A	21-08-1996	
			GB	2283494 A	10-05-1995	
			WO	9512656 A	11-05-1995	
EP 0057088	Α	04-08-1982	AT	15069 T	15-09-1985	
			ES	509014 D	16-04-1983	
			ES	8305823 A	16-07-1983	
			US	4417994 A	29-11-1983	
JP 63308100	A	15-12-1988	JP	2070357 C	10-07-1996	
			JP	7103400 B	08-11-1995	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. attonates Aktenzeichen PCT/EP 99/10467

		PCI/EP 9	9/1040/
A. KLASSI IPK 7	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C11D3/04 C11D7/04 C03C4/00	)	
Nach der In	iternationalen Patentklaasifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE	Community and dor if it	
	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	Ne )	
IPK 7	C11D C03C		
Recherchie	rte aber nicht zum Mindeetprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebie	te fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabi	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 11151 A (PROCTER & GAMBLE ) 27. März 1997 (1997-03-27)		1,4
A	Seite 50, Zeile 11 - Zeile 36		8,10,14, 20,24, 28,29
A	EP 0 383 482 A (PROCTER & GAMBLE) 22. August 1990 (1990-08-22) in der Anmeldung erwähnt	ı	1,4,5,8, 14,20, 24,25, 28,29
ļ	Beispiel III		
A	WO 95 12652 A (PROCTER & GAMBLE) 11. Mai 1995 (1995-05-11)		1,4,8, 14,20, 24,28,29
,	Zusammenfassung		24,20,23
İ	Seite 47, Absatz 3		
	<u>-</u>	-/	
	lere Veröffentlichungen eind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
	ehmen e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	T° Spätere Veröffentlichung, die nach de	m internationales Asmaldadetum
"A" Veröffe aber n "E" älteres	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, sicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch eret am oder nach dem internationalen letedatum veröffentlicht worden ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlic Anmeldung nicht kollidiert, sondern n Erfindung zugrundellegenden Prinzip Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bed	ht worden ist und mit der ur zum Verständnis des der e oder der ihr zugrundeliegenden
echein andere	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	kann allein aufgrund dieser Veröffent erfinderlecher Tätigkeit beruhend bet "Y" Veröffentlichung von besonderer Bed	lichung nicht als neu oder auf rachtet werden eutung; die beanspruchte Erfindung
ausget "O" Veröffe eine B "P" Veröffe		kann nicht als auf erfinderfscher Tätig werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategorie i diese Verbindung für einen Fachman "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseibe	gkeit berunend betrachtet it einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in nahellegend let
Datum des	Abschlusses der internationalen Recharche	Absendedatum des Internationalen F	lecherchenberichts
1	4. April 2000	02/05/2000	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäischee Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bedlensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Saunders, T	

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

in. utionalee Aktenzeichen
PCT/EP 99/10467

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Dotr Anonguet No
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 057 088 A (PROCTER & GAMBLE) 4. August 1982 (1982-08-04) Zusammenfassung	14,16, 18-20, 26,27
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198905 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 1989-035383 XP002135763 & JP 63 308100 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 16. Dezember 1988 (1988-12-16) Zusammenfassung	20,21, 24,27

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Im .tionalee Aktenzeichen
PCT/EP 99/10467

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9711151	Α	27-03-1997	BR	9610507 A	04-05-1999
			CA	2232466 A	27-03-1997
			CN	1202196 A	16-12-1998
			CZ	9800719 A	12-08-1998
			EP	0859828 A	26-08-1998
			HU	9802268 A	28-01-1999
			JP	11512482 T	26-10-1999
EP 0383482	Α	22-08-1990	US	4917812 A	17-04-1990
			AT	141322 T	15-08-1996
			AU	639684 B	05-08-1993
			AU	4934390 A	16-08-1990
			CA	2009048 A,C	13-08-1990
			DE	69028028 D	19-09-1996
			DE	69028028 T	06-03-1997
			ES	2090092 T	16-10-1996
			JP	2289700 A	29-11-1990
			NZ	232479 A	23-12-1992
WO 9512652	Α	11-05-1995	EP	0726933 A	21-08-1996
			AU	7974494 A	23-05-1995
			CA	2175330 A	11-05-1995
			EP	0726937 A	21-08-1996
			GB	2283494 A	10-05-1995
			WO	9512656 A	11-05-1995
EP 0057088	Α	04-08-1982	AT	15069 T	15-09-1985
			ES	509014 D	16-04-1983
			ES	8305823 A	16-07-1983
			US	4417994 A	29-11-1983
JP 63308100	Α	15-12-1988	JP	2070357 C	10-07-1996
			JP	7103400 B	08-11-1995